

5

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. September 2002 (06.09.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
PCT WO 02/068538 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 5/62, C08K 5/3437, C09D 11/00 // C07D 221/18 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01573 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Februar 2002 (14.02.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 08 601.6 22. Februar 2001 (22.02.2001) DE (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN [DE/DE]; Hofgartenstrasse 8, 80539 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖHM, Arno [DE/DE]; Kirchwaldstrasse 75, 68305 Mannheim (DE). KRIEGER, Matthias [DE/DE]; Stamitzstrasse 16, 68167 Mannheim (DE). BECKER, Stefan [DE/DE]; Lange Rötterstrasse 102, 68167 Mannheim (DE). MÜLLEN, Klaus [DE/DE]; Geisbergstrasse 139, 50939 Köln (DE).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMOCHROMIC RYLENE DYES

(54) Bezeichnung: THERMOCHROME RYLENFARBSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to rylene dyes of general formula (I), in which: R represents hydrogen or optionally substituted C₁-C₃₀ alkyl, aryl or heteroaryl; R' represents optionally substituted C₂-C₃₀ alkyl or C₅-C₈ cycloalkyl, or substituted methyl; n represents 0 or 1. The invention also relates to the production of said dyes, to the use thereof for colouring highly molecular organic and inorganic materials and to aminorylene-3,4-dicarboxylic acid imides IV as their intermediate products.

(57) Zusammenfassung: Rylenfärbstoffe der allgemeinen Formel (I) mit folgender Bedeutung der Variablen: R Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C₁-C₃₀-Alkyl, Aryl oder Hetaryl; R' gegebenenfalls substituiertes C₂-C₃₀-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl, substituiertes Methyl; n 0 oder 1, deren Herstellung und Verwendung zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien sowie Aminorylen-3,4-dicarbonsäureimide IV als deren Zwischenprodukte.

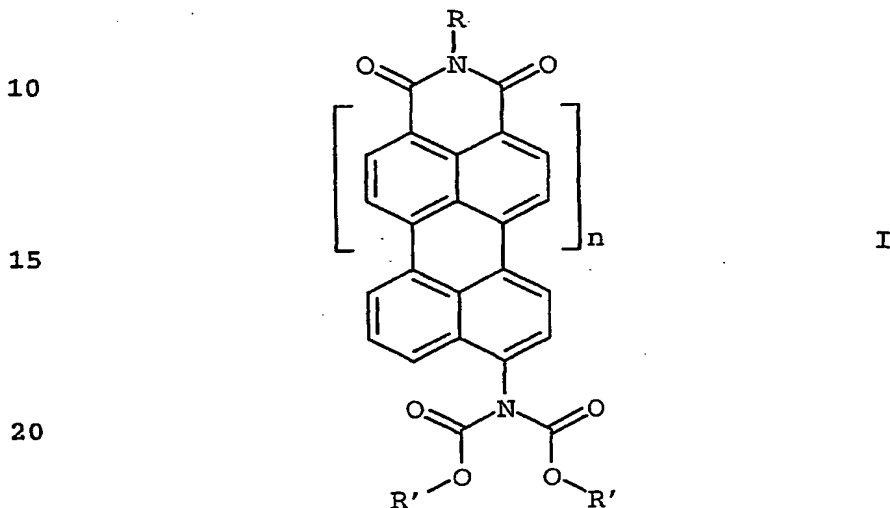
WO 02/068538 A2

Thermochrome Rylenefarbstoffe

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Rylenefarbstoffe der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

25

R Wasserstoff;

30 C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

35

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

40

45 R' C₂-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und das durch

C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann, Aryl, das durch
C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/
oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis
7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome
5 enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach sub-
stituiert sein kann;

Methyl, das durch Aryl, Hetaryl und/oder C₅-C₈-Cycloalkyl, das
jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein
10 kann, ein- oder zweifach substituiert ist;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder
mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen
sein kann und das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substi-
15 tuiert sein kann;

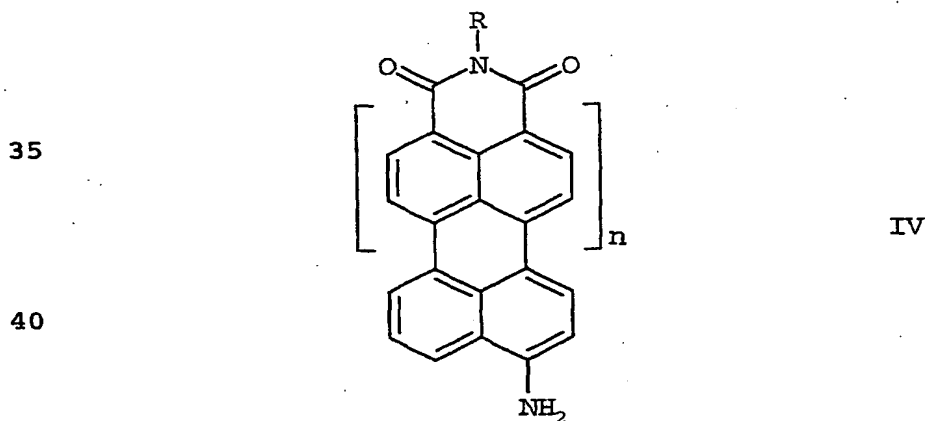
R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils
20 durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert
sein kann;

n 2 oder 3,

25 sowie die Herstellung dieser Farbstoffe und ihre Verwendung zur
Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen
Materialien.

Außerdem betrifft die Erfindung neue Aminorylen-3,4-dicarbon-
30 säureimide der allgemeinen Formel IV



45 als Zwischenprodukte für die Rylenfarbstoffe (I).

Am Imidstickstoffatom substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureimide, unsubstituiertes Perylen-3,4-dicarbonsäureimid und am Perylengerüst substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureimide eignen sich nicht nur als Pigmentvorstufen, sondern werden auch selbst
5 vorteilhaft als Pigmente und Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt. Die bislang bekannten am Perylengerüst substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäureimide sind in 1,6-, 1,7-, 1,6,9-, 1,7,9- und 1,6,7,12-Stellung sowie auch nur in 9-Stellung substituiert. In 9-Stellung trägt das Perylengerüst dabei jeweils ein Halogen-
10 atom, insbesondere Bromatom, (WO-A-96/22331, EP-A-596 292 und WO-A-97/22607 und die dort zitierte Literatur sowie Dyes and Pigments 16, Seite 19-25 (1991)). In der EP-A-657 436 sowie Liebigs Annalen 1995, Seite 1229-1244, ist außerdem ein N-(1-Hexylheptyl)-9-aminoperylen-3,4-dicarbonsäureimid beschrieben, das durch
15 Nitrierung des entsprechenden N-substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäureimids mit Distickstofftetroxid und anschließende Reduktion mit metallischem Eisen in Gegenwart von Salzsäure hergestellt wird. Dieses Verfahren ist jedoch auf Perylen-3,4-dicarbonsäureimide beschränkt, die unsubstituierte Alkylgruppen
20 am Imidstickstoffatom tragen, und liefert ausschließlich schwer zu reinigende Isomerengemische (1- und 9-Isomer) in niedrigen Ausbeuten. Entsprechende N-substituierte 4-Aminonaphthalin-1,8-dicarbonsäureimide sind aus Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi 12, Seite 504-508 (1956) (s. Chemical Abstracts 51:8052a (1957)) be-
25 kannt.

In der EP-A-648 817 sind imidgruppenhaltige Fluoreszenzfarbstoffe beschrieben, deren Imidstickstoffatom zur reversiblen Solubilisierung in eine Carbamatfunktion überführt ist, die den Farbstoff
30 im Anwendungsmedium löslich macht und thermisch wieder gespalten werden kann. Unter anderem wird hier auch unsubstituiertes Perylen-3,4-dicarbonsäureimid, dessen NH-Funktion entsprechend umgesetzt wird, als Fluoreszenzfarbstoff aufgeführt. Da die Solubilisierung über das Imidstickstoffatom erfolgt, besteht
35 keine Möglichkeit, den Farbstoff über spezielle Substitution am Stickstoffatom zu modifizieren. Außerdem verändert sich der Farbton des Farbstoffs bei der thermischen Abspaltung der Alkoxy-carbonyl-Schutzgruppe nicht, der Farbstoff ist nicht thermochrom.
40 In der nicht vorveröffentlichten WO-A-01/16109 sind kürzere Homologe der erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe auf Basis von Naphthalin- und Perylen-3,4-dicarbonsäurederivaten beschrieben. Diese decken jedoch nur den kürzerwelligen Farbraum ab.
45 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere Farbstoffe mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften, die insbesondere auch nicht nur gut in das jeweilige Anwendungsmedium einarbeitbar und

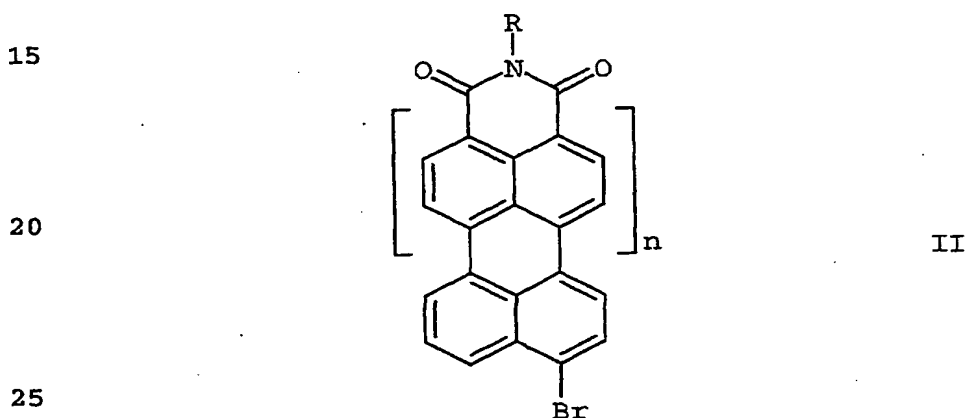
an dieses Medium anpaßbar, sondern auch thermochrom sind und im roten und infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren, bereitzustellen.

5 Demgemäß wurden die eingangs definierten Rylenfarbstoffe der Formel I gefunden.

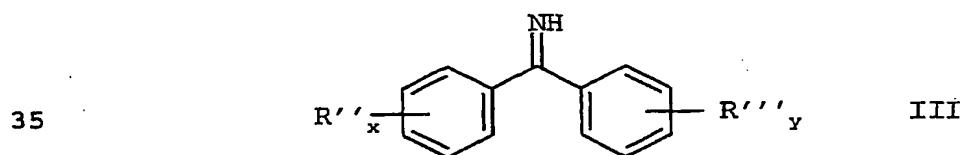
Bevorzugte Rylenfarbstoffe sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

10 Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der Rylenfarbstoffe I gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) ein Bromrylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel II



in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Aryl-N-Kupplungsreaktion mit einem Benzophenonimin der allgemeinen Formel III



in der die Variablen

40 R'' , R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy und

x , y unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

45

umsetzt,

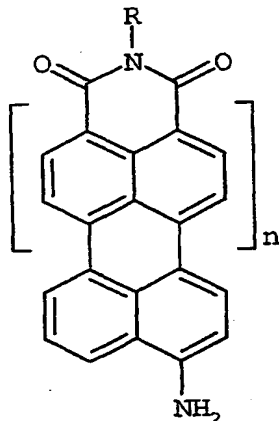
5

- b) das gebildete Ketimin in Gegenwart einer Säure und eines polaren, aprotischen Lösungsmittels zu einem Aminorylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel IV

5

10

15

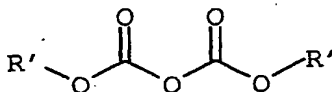


IV

hydrolysiert und

- 20 c) dieses anschließend in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösungsmittels und einer Base mit einem Dicarbonat der allgemeinen Formel V

25



V

zu dem Rylenfarbstoff I umsetzt.

- 30 Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Aminorylen-3,4-dicarbonsäureimide IV gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man a) ein Bromrylen-3,4-dicarbonsäureimid II in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Aryl-
- 35 N-Kupplungsreaktion mit einem Benzophenonimin III zu dem entsprechenden Ketimin umsetzt und b) dieses anschließend in Gegenwart einer Säure und eines polaren, aprotischen Lösungsmittels hydrolysiert.
- 40 Zudem wurden die Aminorylen-3,4-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel IV als Zwischenprodukte für die Rylenfarbstoffe I gefunden.

- Nicht zuletzt wurde die Verwendung der Rylenfarbstoffe I zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien gefunden.
- 45

Alle in den Formeln I bis V auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Wenn die Alkylgruppen substituiert sind, tragen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten. Aromatische Reste, die substituiert sind, können
5 im allgemeinen bis zu 3, bevorzugt 1 oder 2, der genannten Substituenten aufweisen. Bevorzugte Arylreste sind dabei Naphthyl und insbesondere Phenyl.

Als Beispiele für geeignete Reste R, R', R'', R''', R¹ und R²
10 (bzw. für deren Substituenten) seien im einzelnen genannt:

Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl,
15 Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den bei der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);

20 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxahexyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl,
25 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

30 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl,
35 4,7-Dithiaoctyl, 4,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl,
45 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl,

12-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethyl-5 pentan-3-on-1-yl;

2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonylethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Buthylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 10 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl;

Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 2-Methyl-3-ethyl-3-cyanopropyl, 7-Cyano-7-ethylheptyl und 4-Methyl-7-methyl-7-cyanoheptyl;

Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-20 Pentoxy und Hexoxy;

Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl, Decylaminocarbonyl und Phenylaminocarbonyl;

Formylamino, Acetylamino, Propionylamino und Benzoylamino;

Phenylazo, 2-Naphthylazo, 2-Pyridylazo und 2-Pyrimidylazo;

30

Phenyl, 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazol), 2-(1,3,5-Triazol), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinolinyl, 2-Benzoxazolyl,

35 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5-Isochinolyl;

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 40 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 45 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec.-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec.-butyl-

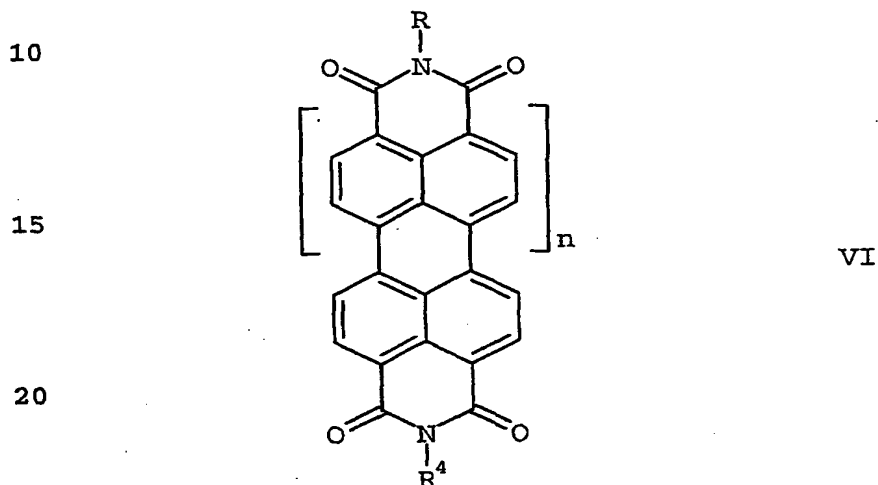
- phenyl und 2,4,6-Tri-sec.-butylphenyl, 2-, 3- und 4-tert.-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert.-butylphenyl, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und
- 5 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und 4-Carboxyphenyl;
- 10 3- und 4-Carboxamidophenyl, 3- und 4-N-Methylcarboxamidophenyl und 3- und 4-N-Ethylcarboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylamino-phenyl, 3- und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Butyrylamino-phenyl; 3- und 4-N-Phenylaminophenyl, 3- und 4-N-(o-Tolyl)amino-phenyl, 3- und 4-N-(m-Tolyl)aminophenyl und 3- und 4-N-(p-
- 15 Tolyl)aminophenyl; 3- und 4-(2-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(3-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(4-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(2-Pyrimidyl)aminophenyl und 4-(4-Pyrimidyl)aminophenyl;
- 4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthyl-
- 20 azo)phenyl, 4-(4-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl, 4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(2-Pyrimidyl-azo)phenyl, 4-(4-Pyrimidylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidyl-azo)phenyl;
- 25 Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und
- 30 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl,
- 35 2-Dioxanyl, 4-Morpholiny, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidiny und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl.

Die Herstellung der Rylenfarbstoffe I kann vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen mehrstufigen Verfahren erfolgen, bei dem in

- 40 Schritt a) ein Bromrylen-3,4-dicarbonsäureimid II mit einem Benzophenonimin III zu einem Ketimin umgesetzt wird, in Schritt b) das Ketimin sauer zu dem Aminorylen-3,4-dicarbonsäureimid IV hydrolysiert wird, welches anschließend in Schritt c) mit einem Dicarbonat V zum Rylenfarbstoff I umgesetzt wird.

Die in Schritt a) als Edukte eingesetzten in peri-Position bromierten Terrylen- bzw. Quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimide II sind aus der älteren deutschen Patentanmeldung 101 08 156.1 bekannt und können nach dem dort beschriebenen, folgenden dreistufigen Verfahren hergestellt werden:

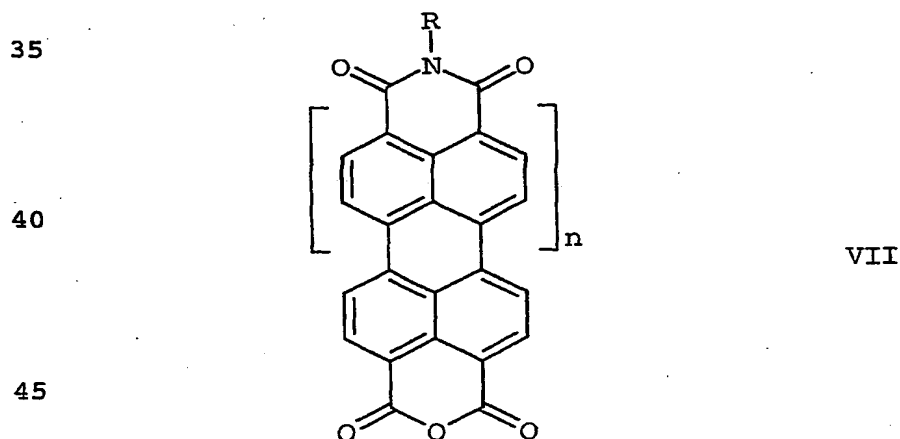
a') einseitige alkalische Verseifung eines asymmetrischen Rylentetracarbonsäurediimids der Formel VI



25 in der R^4 C_5 - C_8 -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR²- unterbrochen sein kann und das durch C_1 - C_6 -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, bedeutet,

30 in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels,

b') einseitige Decarboxylierung des in Schritt a') gebildeten Rylentetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrids der Formel VII



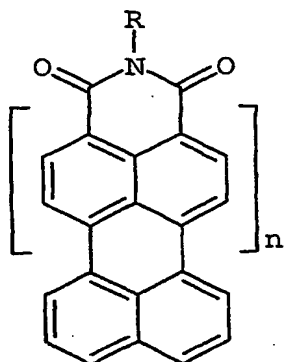
10

in Gegenwart einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung
und eines Übergangsmetallkatalysators und

- c') Umsetzung des in peri-Position unsubstituierten Ry-
5 len-3,4-dicarbonensäureimids der Formel VIII

10

15



VIII

mit elementarem Brom.

- 20 Für Schritt a') dieses Verfahrens geeignete polare Lösungsmittel
sind insbesondere verzweigte C₃-C₆-Alkohole, wie Isopropanol,
tert.-Butanol und 2-Methyl-2-butanol.

Im allgemeinen kommen 40 bis 200 g Lösungsmittel je g VI zum Ein-
25 satz.

- Als Basen eignen sich anorganische Basen, insbesondere Alkali-
und Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natriumhydroxid und Kaliumhy-
droxid, die vorzugsweise in Form von wäßrigen Lösungen bzw. Sus-
30 pensionen (in der Regel 50 bis 80 gew.-%ig) verwendet werden, und
organische Basen, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetall-
alkoxide, wobei Natrium- und Kaliumalkoxide, wie Natriummethylat,
Kaliummethylat, Kaliumisopropylat und Kalium-tert.-butylat bevor-
zugt sind, die üblicherweise in wasserfreier Form eingesetzt wer-
35 den.

In der Regel werden 5 bis 50 Äquivalente Base, bezogen auf VI,
benötigt.

- 40 Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 50 bis 120°C,
vorzugsweise 60 bis 100°C.

Die Verseifung ist üblicherweise in 10 bis 40 h abgeschlossen.

45

In Schritt b') dieses Verfahrens werden die Rylentetracarbonsäuremonoimidmonoanhydride VII in Gegenwart einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung als Lösungsmittel und eines Übergangsmetallkatalysators einseitig decarboxyliert.

5

Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere hochsiedende Stickstoffbasen, z.B. cyclische Amide, wie N-Methylpyrrolidon, und aromatische Heterocyclen, wie Chinolin, Isochinolin und Chinaldin.

10

Übliche Lösungsmittelmengen betragen 20 bis 150 g je g VII.

Als Katalysatoren eignen sich insbesondere die Übergangsmetalle Kupfer und Zink sowie besonders auch deren anorganische und

15

organische Salze, die vorzugsweise in wasserfreier Form eingesetzt werden.

Beispiele für bevorzugte Salze sind Kupfer(I)oxid, Kupfer(II)oxid, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)acetat, Zinkacetat
20 und Zinkpropionat, wobei Kupfer(I)oxid und Zinkacetat besonders bevorzugt sind.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen der genannten Katalysatoren verwenden.

25

In der Regel kommen 50 bis 90 mol-% Katalysator, bezogen auf VII, zum Einsatz.

30

Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 100 bis 250°C, insbesondere 160 bis 200°C. Es empfiehlt sich, unter Verwendung einer Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff) zu arbeiten.

Üblicherweise ist die Decarboxylierung in 3 bis 20 h beendet.

35

Schritt c') dieses Verfahrens, die regioselektive Bromierung des Rylen-3,4-dicarbonsäureimids VIII, wird vorzugsweise in einer aliphatischen Monocarbonsäure, insbesondere einer C₁-C₄-Carbon-säure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder deren Mischungen, oder in einem halogenierten, aliphatischen
40 oder aromatischen Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Chloroform oder Chlorbenzol, durchgeführt.

Üblicherweise werden 5 bis 30 g, vorzugsweise 15 bis 25 g, Lösungsmittel je g zu bromierendes VIII eingesetzt.

45

In der Regel ist die Anwesenheit eines Halogenierungskatalysators nicht erforderlich. Will man jedoch die Bromierungsreaktion beschleunigen (etwa um den Faktor 1,5 bis 2), so empfiehlt es sich, elementares Iod, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 5 mol-%, 5 bezogen auf VIII, zuzusetzen.

Im allgemeinen liegt das Molverhältnis von Brom zu VIII bei etwa 1 : 1 bis 5 : 1, vorzugsweise bei 3 : 1 bis 4 : 1.

10 Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel 0 bis 70°C, insbesondere 10 bis 40°C.

In Abhängigkeit von der Reaktivität des Substrats VIII und der An- oder Abwesenheit von Iod ist die Bromierung üblicherweise in 15 2 bis 12 h beendet.

Schritt a) des vorliegenden, erfindungsgemäßen Verfahrens, die Umsetzung des Bromrylen-3,4-dicarbonensäureimids II mit einem Benzophenon III in einer Aryl-N-Kupplungsreaktion zu einem 20 Ketimin, wird in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base durchgeführt.

Als Benzophenonimin III eignen sich für die Ketiminbildung insbesondere Benzophenonimin, 4,4'-Dimethyl- und 4,4'-Diethylbenzophenonimin, 2,2',4,4'-Tetramethylbenzophenonimin und 4,4'-Dimethoxy- und 4,4'-Diethoxybenzophenonimin, wobei Benzophenonimin selbst bevorzugt ist. 25

30 In der Regel werden 1 bis 4 mol, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 mol, III je mol II eingesetzt.

Als aprotisches organisches Lösungsmittel sind wasserfreie inerte aromatische Lösungsmittel, wie Benzol und seine Alkylierungsprodukte, z.B. Toluol und o-, m- und p-Xylol, und Mischungen dieser 35 Verbindungen, besonders geeignet.

Die Lösungsmittelmenge beträgt üblicherweise 50 bis 300 kg, vorzugsweise 100 bis 200 kg, je kg II.

40

Als Übergangsmetallkatalysator eignen sich insbesondere Palladiumverbindungen, wobei Palladium(0)- und Palladium(II)-Komplexe, wie Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II) und 45 Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II), und Palladium(II)acetat als bevorzugte Beispiele zu nennen sind.

Üblicherweise wird der Übergangsmetallkatalysator in einer Menge von 0,5 bis 5 mol-%, vor allem 1 bis 3 mol-%, bezogen auf II, eingesetzt.

- 5 Vorzugsweise kommt zusätzlich ein Cokatalysator auf Phosphinbasis zum Einsatz. Bevorzugte Beispiele für diesen Cokatalysator sind zweizählige Phosphinliganden, wie racemisches 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(di-o-tolylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(di-p-methoxy-
10 phenylphosphino)ferrocen und 2,2'-Bis(di-o-tolylphosphino)-diphenylether, und als einzählige Phosphinliganden wirkende Phosphine, wie Tri-o-tolylphosphin, Tri-tert.-butylphosphin und Triphenylphosphin.
- 15 Geeignete Cokatalysatormengen betragen in der Regel 1 bis 5 mol-%, vorzugsweise 1 bis 3 mol-%, bezogen auf den Übergangsmetallkatalysator.

- Als Base eignen sich besonders Alkalimetallamide, vor allem
20 Alkalimetalldi(C₃-C₆-alkyl)amide, und Alkalimetallalkoholate, vor allem die Alkalimetallsalze sekundärer und tertiärer aliphatischer (C₃-C₆-)Alkohole. Bevorzugte Beispiele für diese Basen sind: Lithiumdiisopropylamid, Natriumdiisopropylamid und Kaliumdiisopropylamid sowie Lithiumisopropanolat, Natriumisopropanolat,
25 Kaliumisopropanolat, Lithium-tert.-butanolat, Natrium-tert.-butanolat und Kalium-tert.-butanolat, wobei Natrium-tert.-butanolat und Kalium-tert.-butanolat besonders bevorzugt sind.

- Im allgemeinen wird eine zum Benzophenonimin III äquimolare Menge
30 Base eingesetzt.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 50 bis 140°C, bevorzugt bei 70 bis 120°C.

- 35 Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktivität des bromierten Rylen-3,4-dicarbonensäureimids II und der eingesetzten Katalysatormenge im allgemeinen 10 bis 24 h.

- Verfahrenstechnisch geht man in Schritt a) zweckmäßigerweise wie
40 folgt vor:

- Man legt Lösungsmittel, Katalysator und Cokatalysator in einer Schutzgasatmosphäre vor, setzt unter Rühren nacheinander das Bromrylen-3,4-dicarbonensäureimid II, das Benzophenonimin III und
45 Base zu und erhitzt 10 bis 24 h unter Schutzgas auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur

filtriert man die festen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch ab und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

Die Reinheit des so hergestellten Ketimins reicht im allgemeinen
5 für die Weiterverarbeitung aus. Gegebenenfalls kann das Rohprodukt durch Umfällen aus einem Gemisch aus Chloroform oder Methylenchlorid und Petrolether oder über Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Eluens weiter aufgereinigt werden.

10

Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens, die Hydrolyse des Ketimins zum Aminorylen-3,4-dicarbonensäureimid IV, wird in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösungsmittels vorgenommen. Bevorzugte Lösungsmittel sind aliphatische Ether, wobei acyclische
15 Ether, wie insbesondere Di(C₂-C₄-alkyl)ether und C₂-C₃-Alkylenglykoldi-C₁-C₂-alkylether, und cyclische Ether geeignet sind. Beispielsweise seien folgende besonders bevorzugte Ether genannt: Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethyl- und -diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan.

20

In der Regel kommen 80 bis 300 kg, vorzugsweise 100 bis 200 kg, Lösungsmittel je kg Ketimin zum Einsatz.

Zur Hydrolyse wird vorzugsweise eine anorganische Säure, wie
25 Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, verwendet.

Üblicherweise werden 3 bis 6 kg einer 2 bis 4 normalen wäßrigen Lösung der Säure je kg Ketimin eingesetzt.

30

Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 10 bis 60°C, vorzugsweise 20 bis 40°C.

Die Hydrolyse ist in der Regel in 0,5 bis 3 h beendet.

35

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt b) zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man löst das Ketimin unter Rühren im Lösungsmittel, bringt das
40 Gemisch auf die gewünschte Reaktionstemperatur, gibt die wäßrige Säure zu und rührt 0,5 bis 3 h bei dieser Temperatur. Anschließend neutralisiert man die verbliebene Säure, z.B. mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak, und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab.

45

Zur weiteren Aufbereitung des Reaktionsprodukts kann man dann wie folgt verfahren:

Man suspendiert den Rückstand in einem Überschuß an verdünnter
5 wäßriger Base (z.B. Ammoniakwasser), filtriert ab, rührt das
Filtergut gegebenenfalls mehrfach in der 30 bis 50-fachen Menge
an heißer wäßriger Base (etwa halbkonzentriertem wäßrigem Ammo-
niak) aus, filtriert erneut, wäscht mit Wasser neutral und trock-
net das Filtergut im Vakuum bei 100°C. Zur Entfernung von Benzo-
10 phenon und weiteren organischen Verunreinigungen extrahiert man
das getrocknete Rohprodukt anschließend mit Petrolether.

Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens, die Umsetzung des
Aminorylendicarbonsäureimids IV mit einem Dicarbonat V zum Rylen-
15 farbstoff I, wird in Gegenwart eines polaren, aprotischen
Lösungsmittels basenkatalysiert durchgeführt.

Besonders bevorzugte Dicarbonate V sind Dialkyldicarbonate, vor
allem Di-(C₂-C₈-alkyl)dicarbonate, wie Diethyl-, Dipropyl-, Diiso-
20 propyl-, Di-n-butyl-, Di-sec.-butyl-, Di-tert.-butyl-, Di-tert.-
pentyl- und Bis(2-ethylhexyl)dicarbonat, Dicycloalkyldicarbonat,
vor allem Di-(C₅-C₈-cycloalkyl)dicarbonate, wie Dicyclopentyl-,
Dicyclohexyl- und Dicycloheptyldicarbonat, Dicycloalkylalkyldi-
carbonate, wie Bis(1- und 2-cyclohexylethyl)- und Bis(1-, 2- und
25 3-cyclohexylpropyl)dicarbonat, Diaralkyldicarbonat, vor allem
Diphenyl-(C₁-C₄-alkyl)dicarbonate, wie Dibenzyl-, Bis(1- und
2-phenylethyl)- und Bis(1-, 2- und 3-phenylpropyl)dicarbonat, und
Diphenyldicycloalkyl-(C₁-C₄-alkyl)dicarbonate, wie Bis(1- und
2-cyclohexyl-2-phenyl)-, Bis(1-, 2- und 3-cyclohexyl-2-phenyl)-
30 und Bis(1-, 2- und 3-cyclohexyl-3-phenyl)dicarbonat.

In der Regel werden 2 bis 5 mol, vorzugsweise 3 bis 4 mol, V je
mol IV eingesetzt.

35 Als polares, aprotisches Lösungsmittel eignen sich insbesondere
die für Schritt b) genannten Ether, die zweckmäßigerweise in
wasserfreier (getrockneter) Form zur Anwendung kommen.

Die Lösungsmittelmenge beträgt üblicherweise 80 bis 300 kg,
40 vorzugsweise 120 bis 200 kg, je kg IV.

Als Base sind vor allem Stickstoffbasen, insbesondere tertiäre
aliphatische Amine, bevorzugt Tri-(C₁-C₄-alkyl)amine geeignet,
deren Alkylreste gleich oder verschieden sein können und die
45 vorzugsweise in Kombination mit dialkylaminosubstituierten
Pyridinen verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt werden Kom-
binationen von Tri-(C₂-C₄-alkyl)aminen, wie Triethyl-, Diisopro-

16

pylethyl- und Tributylamin, mit 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin im Molverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 1, insbesondere von etwa 2 : 1, eingesetzt.

- 5 Im allgemeinen kommen 5 bis 20 mol-%, vorzugsweise etwa 10 mol-%, Base, bezogen auf V, zum Einsatz.

Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel bei 20 bis 70°C, bevorzugt bei 35 bis 50°C.

10

Die Reaktionszeit beträgt üblicherweise 4 bis 20 h.

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt c) zweckmäßigerweise wie folgt vor:

15

Man legt Lösungsmittel, das Aminorylen-3,4-dicarbonensäureimid IV und Base in einer Schutzgasatmosphäre vor, gibt das Dicarbonat V zu und rührt die Mischung 4 bis 20 h unter Schutzgas bei der gewünschten Reaktionstemperatur. Zur Aufarbeitung auf den Rylen-

- 20 farbstoff I destilliert man anschließend etwa 70 bis 80 Vol.-% des Lösungsmittels im Vakuum ab, gibt langsam die 2 bis 4-fache Menge eines aliphatischen Alkohols, z.B. Methanol, zu und vervollständigt die Ausfällung des Rylenfarbstoffs I durch Kühlung auf 3 bis 6°C, filtriert den Farbstoff I ab und trocknet bei 100°C
- 25 im Vakuum.

Die Reinheit der erhaltenen Rylenfarbstoffe I beträgt in der Regel > 97% und ist im allgemeinen für die Anwendung ausreichend. Für besondere Anforderungen ist eine Erhöhung der Reinheit durch

- 30 Rekristallisation aus einem Halogenkohlenwasserstoff, wie Methylenchlorid und Chloroform, oder einem aromatischen Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol und Xylol, oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Eluens möglich.

- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung der Rylenfarbstoffe I und ihrer Zwischenprodukte auf vorteilhafte, wirtschaftliche Weise. Der Wertgehalt der in den einzelnen Verfahrensschritten erhaltenen Produkte liegt ohne weitere Reinigung in der Regel bei > 95%, die Ausbeute über alle Verfahrensschritte, jeweils bezogen auf das eingesetzte Rylen-3,4-dicarbon-
- 40 säureimidderivat, beträgt im allgemeinen > 60%.

- Die erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe I eignen sich hervorragend zur homogenen Einfärbung von hochmolekularen organischen und an-
- 45 organischen Materialien, insbesondere z.B. von Kunststoffen, vor

allem thermoplastischen Kunststoffen, Lacken und Druckfarben sowie oxidischen Schichtsystemen.

Eine besonders vorteilhafte Eigenschaft der erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe I ist ihre Thermochromie, d.h. die irreversible Umwandlung der Farbstoffe von einem molekularen Individuum mit einer Primärfarbe A in ein strukturell unterschiedliches Individuum mit einer Sekundärfarbe B. Der thermochrome Effekt wird durch Erwärmen des eingefärbten Materials auf Temperaturen oberhalb der Umwandlungstemperatur des Rylenfarbstoffs I induziert. Die Primär- und/oder Sekundärfarbe des eingefärbten Materials kann zusätzlich in einfacher Weise variiert werden, indem die erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe I in Mischung untereinander, mit den aus der nicht vorveröffentlichten WO-A-01/16109 bekannten thermochromen Rylenfarbstoffen und/oder mit herkömmlichen Pigmenten und Farbstoffen eingesetzt werden.

Die Thermochromie der erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe I kann außerdem vorteilhaft zur Herstellung lasermarkierbarer bzw. -beschriftbarer Einfärbungen genutzt werden. Durch geschickte Wahl des Substituenten R' kann die Umwandlungstemperatur der Rylenfarbstoffe I für diesen Anwendungszweck gezielt eingestellt werden, was nicht zu erwarten war. So liegen die Umwandlungstemperaturen von erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffen der Formel I, in der R' primäres oder sekundäres Alkyl oder Aralkyl bedeutet, im allgemeinen bei $> 280^{\circ}\text{C}$. Diese Rylenfarbstoffe I können ohne Veränderung der Primärfarbe auf herkömmliche Weise (z.B. durch Extrusion oder Spritzguß) in die klassischen thermoplastischen Kunststoffe (z.B. Polystyrol, Poly(acrylonitril-butadien-styrol), Poly(styrol-acrylonitril), Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat) eingearbeitet und zur technischen Lasermarkierung bzw. -beschriftung verwendet werden.

Zur Herstellung einer lasermarkierbaren bzw. -beschriftbaren Einfärbung werden die erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffe I (bzw. ihre Mischungen untereinander, mit den aus der nicht vorveröffentlichten WO-A-01/16109 her bekannten thermochromen Rylenfarbstoffen und/oder mit anderen Farbmitteln) in Kombination mit einem oder mehreren transparenten oder transluzenten, organischen oder anorganischen (N)IR-Absorbern mit insbesondere neutraler oder im Sichtbaren nur schwach ausgebildeter Eigenfarbe eingesetzt, welche die eingestrahlte (N)IR-Laserenergie in die für die thermochrome Umwandlung notwendige thermische Energie umwandeln.

Hierfür können gängige, kommerziell erhältliche (N)IR-Absorber, z.B. solche aus den Klassen der Methine, Azamethine, Übergangsmetall-Dithiolene, Quadratsäurederivate, Phthalocyanine,

Naphthalocyanine, Amidinium- und Iminiumsalze sowie insbesondere Quaterrylentetracarbonsäurederivate verwendet werden. Für einen Einsatz zusammen mit Halbleiterlasern sind dabei Absorber mit einem Absorptionsmaximum bei 780 bis 850 nm und für einen Einsatz
5 zusammen mit gängigen Nd-YAG-Lasern Absorber mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 1064 nm, die jeweils eine Gramm-Absorptivität am Absorptionsmaximum von mindestens 50 aufweisen, besonders bevorzugt.

10 Beispiele

A) Herstellung von erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffen der Formel I

15 a) Herstellung der Ketimine

Beispiele 1 bis 6

Eine unter Schutzgas gerührte Lösung von k mmol des Übergangsmetallkatalysators Tris(benzylidenaceton)dipalladium(0) und c µmol des Cokatalysators 2,2''-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (Racemat) in a₁ l wasserfreiem Toluol wurde nach Zugabe von x₁ g (18 mmol) des Monobromrylen-3,4-dicarbonsäureimids II, 6,52 g (36 mmol) Benzophenonimin und 3,46 g Natrium-tert.-butanolat 12 h auf 100°C erhitzt.
20
25

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile und Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform oder Methylenchlorid unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach Filtration wurde das Produkt durch vorsichtigen Zusatz der fünffachen Menge an Petrolether (Siedebereich 60-90°C) wieder ausgefällt, abfiltriert und bei 100°C im Vakuum getrocknet.
30
35

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

40

45

Tabelle 1

Bsp.	x ₁ [g]	Bromrylen-3,4-dicarbonbonsäureimid II	k [mmol]	c [μmol]	a ₁ [l]	Ausbeute [g]/[%]	Aussehen	Smp. [°C]
1	12,5	11-Brom-N-dodecylterrylen-3,4-dicarbonbonsäureimid	0,35	5,5	1,8	11,4/80	blaugrün, mikro-kristallin	>300
2	11,4	11-Brom-N-(p-methoxyphenyl)terrylen-3,4-dicarbonbonsäureimid	0,35	5,5	1,8	11,6/88	blaugrün, mikro-kristallin	>300
3	12,3	11-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)terrylen-3,4-dicarbonbonsäureimid	0,35	5,5	1,8	12,0/85	blaugrün, kristallin	>300
4	14,7	13-Brom-N-dodecylquaterrylen-3,4-dicarbonbonsäureimid	0,50	8,0	2,0	13,0/79	schwarzbraun, kristallin	>300
5	13,6	13-Brom-N-(p-methoxyphenyl)quaterrylen-3,4-dicarbonbonsäureimid	0,50	8,0	2,0	13,2/86	schwarzbraun, kristallin	>300
6	14,6	13-Brom-N-(2,6-diisopropylphenyl)quaterrylen-3,4-dicarbonbonsäureimid	0,50	10,0	2,0	12,9/79	schwarzbraun, kristallin	>300

Analytische Daten zu Beispiel 1:

11-(Diphenylmethylenimino)-N-dodecylterrylen-3,4-dicarbonsäure-
5 imid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 86,3/86,1; H: 6,1/6,2; N: 3,5/3,5; O: 4,0/4,1;

Masse (FD, 8kV): m/z = 792,4 (M⁺, 100 %).

10 Analytische Daten zu Beispiel 2:

11-(Diphenylmethylenimino)-N-(p-methoxyphenyl)terrylen-3,4-
dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

15 C: 85,5/85,4; H: 4,1/4,0; N: 3,8/3,9; O: 6,6/6,7;

Masse (FD, 8kV): m/z = 730,4 (M⁺, 100 %).

Analytische Daten zu Beispiel 3:

20 11-(Diphenylmethylenimino)-N-(2,6-diisopropylphenyl)terrylen-
3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 87,2/87,0; H: 5,1/5,2; N: 3,6/3,6; O: 4,1/4,2;

Masse (FD, 8kV): m/z = 784,3 (M⁺, 100 %).

25

Analytische Daten zu Beispiel 4:

13-(Diphenylmethylenimino)-N-dodecylquaterrylen-3,4-dicarbon-
säureimid:

30 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 87,7/87,4; H: 5,7/5,8; N: 3,0/3,1; O: 3,5/3,7;

Masse (FD, 8kV): m/z = 916,4 (M⁺, 100 %).

Analytische Daten zu Beispiel 5:

35

13-(Diphenylmethylenimino)-N-(p-methoxyphenyl)quaterrylen-
3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 87,1/87,3; H: 4,0/3,9; N: 3,3/3,3; O: 5,6/5,5;

40 Masse (FD, 8kV): m/z = 854,2 (M⁺, 100 %).

Analytische Daten zu Beispiel 6:

13-(Diphenylmethylenimino)-N-(2,6-diisopropylphenyl)quaterrylen-
45 3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 88,5/88,0; H: 4,9/5,0; N: 3,1/3,0; O: 3,5/3,9;

21

Masse (FD, 8kV): $m/z = 908,3$ (M^+ , 100 %).

b) Herstellung der Aminorylen-3,4-dicarbonsäureimide IV

5 Beispiele 7 bis 12

Eine Lösung von 10 g (x_2 mmol) des Ketimins aus Beispiel 1 bis 6 in a₂ l 1,4-Dioxan wurde nach Zugabe von 50 ml 2-molarer wäßriger Salzsäure t_2 h bei $T_2^\circ\text{C}$ gerührt.

10

Nach Neutralisation des Reaktionsgemischs mit 25 gew.-%iger wäßriger Ammoniaklösung und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand zur Entfernung von anorganischen Ver-

15 trierter wäßriger Ammoniaklösung suspendiert, abfiltriert, erneut zweimal mit zwischengeschalteter Filtration in jeweils 1 l heißer 20 gew.-%iger wäßriger Ammoniaklösung suspendiert und dann filtriert. Durch Heißextraktion mit Petrolether (Siedebereich 60-90°C) wurde das Rohprodukt anschließend von Benzophenon und an-
20 deren organischen Verunreinigungen befreit und dann bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

25

30

35

40

45

Tabelle 2

Bsp.	x ₂ [mmol]	Ketimin aus Bsp.	a ₂ [l]	t ₂ [h]	T ₂ [°C]	Ausbeute [g]/[%]	Aussehen	Smp. [°C]
7	12,6	1	1,2	1,0	30	7,5/95	blaugrün, kristallin	>300
8	13,7	2	1,2	1,0	30	7,3/94	blaugrün, kristallin	>300
9	12,7	3	1,2	1,0	30	7,3/92	blaugrün, mik- rokristallin	>300
10	10,9	4	1,8	1,5	40	7,5/91	schwarzbraun, kristallin	>300
11	11,7	5	1,8	1,5	40	7,6/94	schwarzbraun, kristallin	>300
12	11,0	6	1,8	1,5	40	7,6/93	schwarzbraun, kristallin	>300

Analytische Daten zu Beispiel 7:

11-Amino-N-dodecylterrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

5 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 84,0/84,2; H: 6,4/6,5; N: 4,5/4,3; O: 5,1/4,9;

Masse (FD, 8kV): m/z = 628,4 (M⁺, 100 %).

Analytische Daten zu Beispiel 8:

10

11-Amino-N-(p-methoxyphenyl)terrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 82,7/82,3; H: 3,9/4,1; N: 4,9/5,1; O: 8,5/8,4;

Masse (FD, 8kV): m/z = 566,2 (M⁺, 100 %).

15

Analytische Daten zu Beispiel 9:

11-Amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)terrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

20 C: 87,2/87,0; H: 5,1/5,2; N: 3,6/3,6; O: 4,1/4,2;

Masse (FD, 8kV): m/z = 620,3 (M⁺, 100 %).

Analytische Daten zu Beispiel 10:

25 13-Amino-N-dodecylquaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 86,1/86,4; H: 5,9/5,7; N: 3,7/3,7; O: 4,3/4,2;

Masse (FD, 8kV): m/z = 752,6 (M⁺, 100 %).

30 Analytische Daten zu Beispiel 11:

13-Amino-N-(p-methoxyphenyl)quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 85,2/85,2; H: 3,8/3,9; N: 4,1/4,0; O: 7,0/6,9;

35 Masse (FD, 8kV): m/z = 690,3 (M⁺, 100 %).

Analytische Daten zu Beispiel 12:

13-Amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)quaterrylen-3,4-dicarbonsäure-
40 imid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 88,5/88,0; H: 4,9/5,0; N: 3,1/3,0; O: 3,5/3,9;

Masse (FD, 8kV): m/z = 744,4 (M⁺, 100 %).

45

c) Herstellung der Rylenfarbstoffe I

Beispiele 13 bis 25

5 Eine unter Schutzgas gerührte Lösung von 49 mg (0,4 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin, 408 mg (0,8 mmol) Triethylamin und x_3 g (2 mmol) des Aminorylen-3,4-dicarbonsäureimids aus Beispiel 7 bis 12 in 200 ml wasserfreiem Dioxan wurde nach Zugabe von y g (8 mmol) des Dicarbonats V t_3 h auf 45°C erhitzt.

10

Nach Abdestillieren von 80 Vol.-% des Lösungsmittels unter Vakuum wurde die Ausfällung des Produkts durch langsamen Zusatz von 500 ml Methanol und Kühlung auf 3 bis 6°C vervollständigt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 15 100°C im Vakuum getrocknet.

Die Schmelzpunkte aller erhaltenen Rylenfarbstoffe I lagen oberhalb der Temperatur der thermischen Umwandlung (Abspaltung von CO₂ und Alken bzw. Aralken).

20

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

25

30

35

40

45

Tabelle 3

Bsp.	x ₃ [g]	Aminory- len-3,4-dicarbon- säureimid IV aus Bsp.	y [g]	Dicarbonat V	t ₃ [h]	Ausbeute [g] / [%]	Aussehen
13	1,26	7	1,30	Diethyldicarbonat	10	1,19/77	tiefblau, mikro- kristallin
14	1,13	8	1,75	Di-sec.-butyldicar-bo- nat	10	1,23/80	tiefblau, mikro- kristallin
15	1,24	9	1,30	Diethyldicarbonat	10	1,19/78	tiefblau, mikro- kristallin
16	1,24	9	1,75	Di-n-butyldicarbonat	10	1,23/75	tiefblau, mikro- kristallin
17	1,24	9	1,75	Di-tert.-butyldi- carbonat	10	1,38/84	tiefblau, mikro- kristallin
18	1,24	9	2,29	Dibenzylldicarbonat	10	1,40/79	tiefblau, mikro- kristallin
19	1,51	10	1,75	Di-tert.-butyldi- carbonat	10	1,62/85	blaugrün, mikro- kristallin
20	1,38	11	1,30	Diethyldicarbonat	6	1,42/85	blaugrün, mikro- kristallin
21	1,49	12	1,30	Diethyldicarbonat	6	1,49/84	blaugrün, mikro- kristallin
22	1,49	12	1,75	Di-n-butyldicarbonat	6	1,51/80	blaugrün, mikro- kristallin
23	1,49	12	1,75	Di-sec.-butyldicar-bo- nat	6	1,55/82	blaugrün, mikro- kristallin
24	1,49	12	1,75	Di-tert.-butyldi- carbonat	6	1,59/84	blaugrün, mikro- kristallin
25	1,49	12	2,29	Dibenzylldicarbonat	6	1,60/79	blaugrün, mikro- kristallin

Analytische Daten zu Beispiel 13:

11-(Diethoxycarbonyl)amino-N-(dodecyl)terrylen-3,4-dicarbonsäure-
5 imid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 77,7/77,7; H: 6,3/6,5; N: 3,6/3,5; O: 12,4/12,2;

Masse (MALDI-TOF): $m/z = 772,2$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1698$ (s, C=O), 1665 (s, C=O), 1500 (s) cm^{-1} ;

10 UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 580 (44000), 646 (49900) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 14:

11-(Di-sec.-butoxycarbonyl)amino-N-(4-methoxyphenyl)terrylen-
15 3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 76,8/76,7; H: 5,0/4,9; N: 3,7/3,7; O: 14,6/14,7;

Masse (MALDI-TOF): $m/z = 766,6$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1701$ (s, C=O), 1668 (s, C=O) cm^{-1} ;

20 UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 576 (44370), 639 (43530) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 15:

11-(Diethoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)terrylen-
25 3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 78,5/78,3; H: 5,3/5,3; N: 3,65/3,7; O: 12,55/12,7;

Masse (MALDI-TOF): $m/z = 764,3$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1700$ (s, C=O), 1666 (s, C=O), 1501 (s) cm^{-1} ;

30 UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 577 (45080), 644 (46110) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 16:

11-(Di-n-butoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)terrylen-
35 3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79,0/79,3; H: 5,9/5,8; N: 3,4/3,5; O: 11,7/11,4;

Masse (MALDI-TOF): $m/z = 820,1$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1702$ (s, C=O), 1667 (s, C=O), 1499 (s) cm^{-1} ;

40 UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 577 (43980), 645 (44230) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 17:

11-(Di-tert.-butoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)terry-
45 len-3,4-dicarbonsäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79,0/78,8; H: 5,9/6,0; N: 3,4/3,5; O: 11,7/11,7;

27

Masse (MALDI-TOF): $m/z = 820,5$ (M^+ , 100 %);
IR (KBr): $\nu = 1749$ (s, C=O), 1702 (s, C=O), 1664 (s, C=O), 1594 (s, C=O) cm^{-1} ;
UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 579 (44270), 643 (44120) nm.

5

Analytische Daten zu Beispiel 18:

11-(Dibenzoyloxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)terrylen-3,4-dicarbonensäureimid:

10 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,1/80,7; H: 5,0/5,1; N: 3,2/3,2; O: 10,8/11,0;

Masse (MALDI-TOF): $m/z = 888,6$ (M^+ , 100 %);IR (KBr): $\nu = 1700$ (s, C=O), 1665 (s, C=O), 1498 (s) cm^{-1} ;UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 577 (43980), 645 (46800) nm.

15

Analytische Daten zu Beispiel 19:

13-(Di-tert.-butoxycarbonyl)amino-N-(dodecyl)quaterrylen-3,4-dicarbonensäureimid:

20 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 80,7/81,0; H: 6,3/6,1; N: 2,9/2,8; O: 10,1/10,1;

Masse (MALDI-TOF): $m/z = 952,2$ (M^+ , 100 %);IR (KBr): $\nu = 1748$ (s, C=O), 1699 (s, C=O), 1665 (s, C=O), 1593 (s, C=O) cm^{-1} ;25 UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 680 (75000), 744 (78760) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 20:

13-(Diethoxycarbonyl)amino-N-(4-methoxyphenyl)quaterrylen-

30 3,4-dicarbonensäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79,1/78,7; H: 4,1/4,3; N: 3,4/3,5; O: 13,4/13,4;

Masse (MALDI-TOF): $m/z = 834,4$ (M^+ , 100 %);IR (KBr): $\nu = 1700$ (s, C=O), 1667 (s, C=O), 1504 (s) cm^{-1} ;35 UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 677 (75580), 738 (73920) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 21:

13-(Diethoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)quaterrylen-

40 3,4-dicarbonensäureimid:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,05/81,2; H: 5,0/5,0; N: 3,15/3,1; O: 10,8/10,7;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 888,4$ (M^+ , 100 %);IR (KBr): $\nu = 1701$ (s, C=O), 1667 (s, C=O), 1502 (s) cm^{-1} ;45 UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 678 (74080), 742 (77640) nm.

28

Analytische Daten zu Beispiel 22:

13-(Di-n-butoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

5 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,3/81,0; H: 5,5/6,0; N: 3,0/3,0; O: 10,2/10,0;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 944,3$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1701$ (s, C=O), 1668 (s, C=O), 1504 (s) cm^{-1} ;

UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 678 (72840), 741 (75210) nm.

10

Analytische Daten zu Beispiel 23:

13-(Di-sec.-butoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)-quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

15 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,3/81,1; H: 5,6/5,4; N: 3,0/3,1; O: 10,1/10,3;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 944,2$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1702$ (s, C=O), 1666 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 679 (73050), 740 (74990) nm.

20

Analytische Daten zu Beispiel 24:

13-(Di-tert.-butoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)-quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

25 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,3/81,0; H: 5,6/5,9; N: 3,0/3,0; O: 10,1/10,1;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 944,4$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1750$ (s, C=O), 1700 (s, C=O), 1665 (s, C=O), 1593 (s, C=O) cm^{-1} ;

30 UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 680 (73820), 745 (73670) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 25:

13-(Di-benzyloxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)-quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid:

35 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 83,0/83,3; H: 4,8/5,0; N: 2,8/2,7; O: 9,5/9,0;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 1012,7$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1699$ (s, C=O), 1666 (s, C=O), 1501 (s) cm^{-1} ;

40 UV/VIS (NMP): λ_{max} (ϵ) = 678 (73550), 742 (75800) nm.

B) Anwendung von erfindungsgemäßen Rylenfarbstoffen I

a) Herstellung von thermochrom eingefärbten hochmolekularen Materialien

45

29

Zur Herstellung thermochrom eingefärbter thermoplastischer Kunststoffe wurden jeweils x g des Farbstoffs I sowie gegebenenfalls z g des transparenten Pigments P oder eines der thermochromen Farbstoffe F aus der nicht vorveröffentlichten WO-A-01/16109 mit 5 100 g eines der Matrixpolymeren

- PS: Polystyrol 144C glasklar (BASF)
PMMA: Polymethylmethacrylat Formmasse 7N glasklar (Röhm)
bzw.
10 PC: Polycarbonat Makrolon® 2858 (Bayer)

vermischt und auf konventionelle Weise durch Extrusion und Spritzguß in ein Halbzeug überführt.

- 15 Zur Herstellung thermochromer Lackierungen wurde eine Mischung von jeweils x g des Farbstoffs I und 100 g eines Alkyd-Melamin-Einbrennlacks auf Lösungsmittelbasis (45 Gew.-% Feststoffanteil) mit 150 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) 30 min mit einem Skandexgerät geschüttelt, dann mit einer Rakel auf Blech übertragen und
20 30 min bei 130°C eingebrannt (Schichtdicke im getrockneten Zustand $55 \pm 5 \mu\text{m}$).

- Die thermochrome Farbänderung (Primärfarbe → Sekundärfarbe) der eingefärbten polymeren Systeme wurde durch 15-minütiges Tempern
25 auf die jeweilige Umwandlungstemperatur T°C induziert.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

30

35

40

45

Tabelle 4

Bsp.	x [g]	Rylenfarb- stoff I aus Bsp.	z [g]	Pigment P bzw. thermochromer Farbstoff F	polymeres System	Primär- farbe	Sekundär- farbe	T [°C]
26	0,2	14	-	-	PS	tiefblau	grün	300
27	0,2	15	-	-	PS	tiefblau	grün	340
28	0,2	15	-	-	PMMA	tiefblau	grün	360
29	0,2	15	-	-	PC	tiefblau	grün	360
30	0,2	17	-	-	PS	tiefblau	grün	220
31	5,0	17	-	-	Lack	tiefblau	grün	190
32	0,2	21	-	-	PS	blaugrün	blaußgrau	340
33	0,2	21	-	-	PMMA	blaugrün	blaußgrau	360
34	0,2	21	-	-	PC	blaugrün	blaußgrau	370
35	0,2	22	-	-	PS	blaugrün	blaußgrau	310
36	0,2	23	-	-	PS	blaugrün	blaußgrau	330
37	0,2	24	-	-	PS	blaugrün	blaußgrau	220
38	5,0	24	-	-	Lack	blaugrün	blaußgrau	190
39	0,1	15	0,225	4-(Diethoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid	PS	tiefblau	gelbgrün	340
40	0,1	21	0,225	4-(Diethoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid	PS	blaugrün	gelborange	340
41	0,1	15	0,150	9-(Diethoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid	PS	tiefblau	violett	340

Bsp.	x [g]	Rylenfarb- stoff I aus Bsp.	z [g]	Pigment P bzw. thermochromer Farbstoff F	polymeres System	Primär- farbe	Sekundär- farbe	T [°C]
42	0,1	21	0,150	9-(Diethoxycarbonyl)amino-N-(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid	PS	braun	violett	340
43	0,2	15	0,200	C.I. Pigment Red 149 (Paliogen® Rot K 3580)	PS	violett	graubraun	340
44	0,2	21	0,200	C.I. Pigment Red 149 (Paliogen® Rot K 3580)	PS	braun	rot	340
45	0,1	15	0,200	C.I. Pigment Yellow 138 (Paliotol® Gelb K 0961)	PS	grün	gelbgrün	340
46	0,1	21	0,200	C.I. Pigment Yellow 138 (Paliotol® Gelb K 0961)	PS	blaugrün	gelb	340

b) Herstellung von lasermarkierbaren bzw. -beschriftbaren Einfärbungen

5 Zur Herstellung lasermarkierbarer bzw. -beschriftbarer Einfärbungen wurden die Farbstoffe bzw. Farbstoffmischungen aus Beispiel 28, 33, 39 bzw. 41, wie unter a) beschrieben, jedoch unter Zusatz von y g des (Nah)Infrarot-Absorbers A in PMMA (Beispiele 28 und 33) bzw. PS (Beispiele 39 und 41) eingearbeitet.

10

Anschließend wurde das eingefärbte Halbzeug mit einem Nd-YAG-Laser (Emissionswellenlänge von 1064 nm, Lasernennleistung 40 Watt; Scanrate 1000 mm/s; Beispiele 47 bis 50) bzw. mit einer Halbleiterlaserdiode (Emissionswellenlänge von 780 nm, Lasernenn-
15 leistung 1 Watt, Scanrate 100 mm/s; Beispiele 51 bis 54) markiert.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 5

Bsp.	Farbstoffe I bzw. Mischungen aus Bsp.	y [g]	(N)IR-Absorber A	Farbe der Mar- kierung	Hintergrund- farbe
47	28	0,010	(N)IR-Senzitizing Dye IR 1060-1 (Methinfarbstoff; Esprit Inc.)	grün	tiefblau
48	33	0,010	(N)IR-Senzitizing Dye IR 1060-1 (Methinfarbstoff; Esprit Inc.)	blaußgrau	blaugrün
49	39	0,010	(N)IR-Senzitizing Dye IR 1060-1 (Methinfarbstoff; Esprit Inc.)	gelbgrün	tiefblau
50	41	0,010	(N)IR-Senzitizing Dye IR 1060-1 (Methinfarbstoff; Esprit Inc.)	violett	tiefblau
51	28	0,005	(N)IR-Senzitizing Dye IR 800-1 (Cyaninfarbstoff; Esprit Inc.)	gelbgrün	tiefblau
52	39	0,005	(N)IR-Senzitizing Dye IR 800-1 (Cyaninfarbstoff; Esprit Inc.)	gelbgrün	blaugrün
53	33	0,010	N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)- quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbon- säurediimid	schwach türkis	blaugrün
54	41	0,010	N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)- quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbon- säurediimid	violett	tiefblau

Patentansprüche

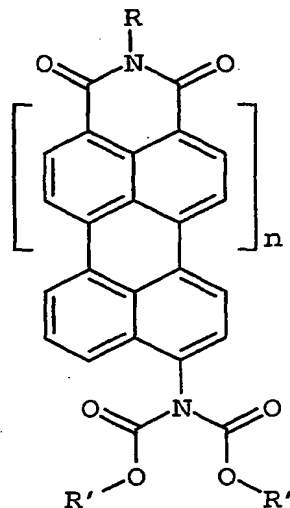
1. Rylenfarbstoffe der allgemeinen Formel I

5

10

15

20



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

25

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

30

35

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

40

R' C₂-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und

45

das durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

Methyl, das durch Aryl, Hetaryl und/oder C₅-C₈-Cycloalkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder zweifach substituiert ist;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann;

n 2 oder 3.

25

2. Rylenfarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

30

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

35

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR² und/oder -NHCOR² ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

40

R' C₂-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen

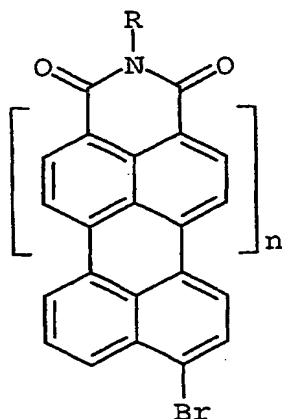
45

- O- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann, und/oder Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 5 Methyl, das durch Aryl und/oder C₅-C₈-Cycloalkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder zweifach substituiert ist;
- 10 C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.
- 15 3. Rylenfarbstoffe der Formel I nach Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:
- R Wasserstoff;
- 20 C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkoxy und/oder Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder zweifach substituiert ist;
- 25 Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 30 R' C₂-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkoxy, C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann, und/oder Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 35 Methyl, das durch Aryl und/oder C₅-C₈-Cycloalkyl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder zweifach substituiert ist;
- 40 C₅-C₈-Cycloalkyl, das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.
4. Verfahren zur Herstellung von Rylenfarbstoffen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 45 a) ein Bromrylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel II

37

5

10

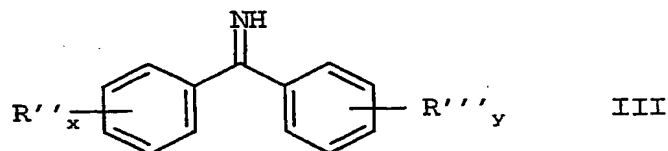


II

15

in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Aryl-N-Kupplungsreaktion mit einem Benzophenonimin der allgemeinen Formel III

20



III

25

in der die Variablen

R'' , R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy und

30

x , y unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

umsetzt,

35

b) das gebildete Ketimin in Gegenwart einer Säure und eines polaren, aprotischen Lösungsmittels zu einem Amino-rylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel IV

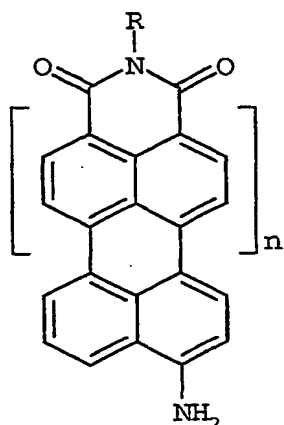
40

45

38

5

10



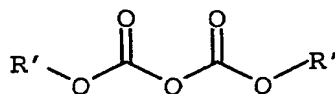
IV

15

hydrolysiert und

- c) dieses anschließend in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösungsmittels und einer Base mit einem Dicarbonat der allgemeinen Formel V

20



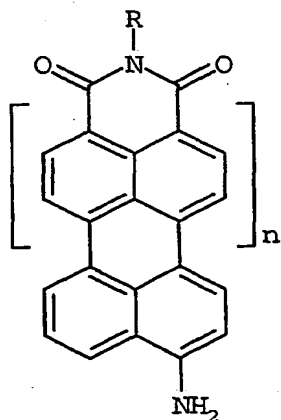
V

zu dem Rylenfarbstoff I umsetzt.

25

5. Verfahren zur Herstellung von Aminorylen-3,4-dicarbonssäureimiden der allgemeinen Formel IV

30



IV

35

40

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

45

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

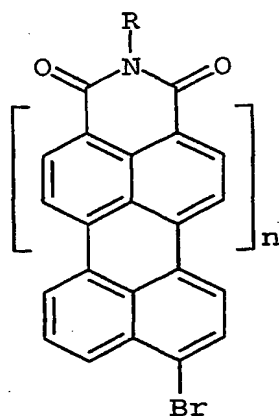
R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann;

n 2 oder 3,

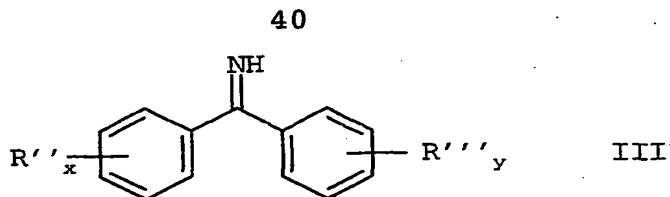
dadurch gekennzeichnet, daß man

a) ein Bromrylen-3,4-dicarbonsäureimid der allgemeinen Formel II



II

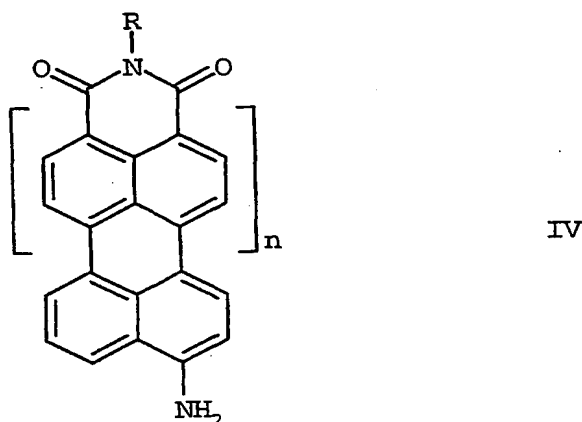
in Gegenwart eines aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysatorsystems und einer Base in einer Aryl-N-Kupplungsreaktion mit einem Benzophenonimin der allgemeinen Formel III



umsetzt und

b) das gebildete Ketimin in Gegenwart einer Säure und eines polaren, aprotischen Lösungsmittels hydrolysiert.

6. Aminorylen-3,4-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel IV



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

41

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann;

5

n 2 oder 3.

7. Verwendung von Rylenfarbstoffen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

10

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Kunststoffe, Lacke, Druckfarben und oxidische Schichtsysteme eingefärbt werden.

15

9. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß lasermarkierbare und laserbeschriftbare Einfärbungen hergestellt werden.

20

25

30

35

40

45